

# EUROPEAN PATENT OFFICE

## Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 2001316413  
PUBLICATION DATE : 13-11-01

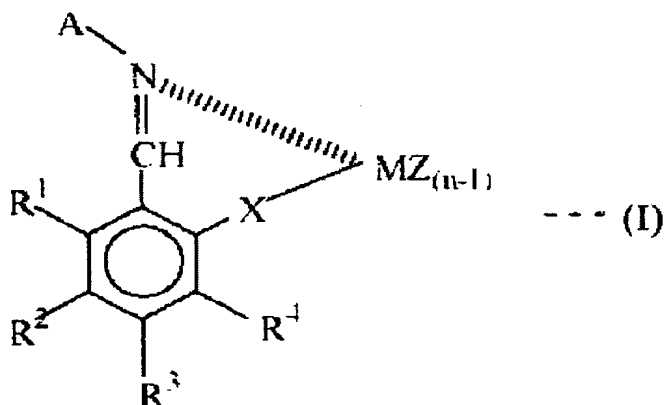
APPLICATION DATE : 09-05-00  
APPLICATION NUMBER : 2000136114

APPLICANT : IDEMITSU PETROCHEM CO LTD;

INVENTOR : KANAMARU MASAMI;

INT.CL. : C08F 4/642 C08F 10/00

TITLE : CATALYST FOR OLEFIN  
POLYMERIZATION AND METHOD FOR  
MANUFACTURING OLEFINIC  
POLYMER USING THE SAME



ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a catalyst for olefin polymerization that has a high activity and makes it possible to efficiently manufacture an olefinic polymer, particularly a highly stereoregular isotactic polypropylene, and to provide a method for manufacturing an olefinic polymer using the catalyst.

SOLUTION: This catalyst for olefin polymerization comprises (A) a transition metal complex represented by general formula (1), (B) a complex comprising an organic or inorganic group and (C) an organic aluminum compound. An olefin is polymerized in the presence of the catalyst.

COPYRIGHT: (C)2001,JPO

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-316413

(P2001-316413A)

(43)公開日 平成13年11月13日(2001.11.13)

(51)Int.Cl.

識別記号

F I

テ-コ-ト\*(参考)

C 0 8 F 4/642  
10/00

C 0 8 F 4/642  
10/00

4 J 0 2 8

審査請求 未請求 請求項の数5 O L (全 28 頁)

(21)出願番号 特開2000-136114(P2000-136114)

(22)出願日 平成12年5月9日(2000.5.9)

(71)出願人 000183657

出光石油化学株式会社

東京都墨田区横網一丁目6番1号

(72)発明者 金丸 正実

千葉県市原市姉崎海岸1番地1

(74)代理人 100078732

弁理士 大谷 保

最終頁に続く

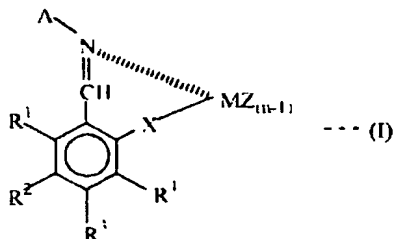
(54)【発明の名称】 オレフィン類重合用触媒及びそれを用いたオレフィン系重合体の製造方法

(57)【要約】

【課題】 高活性を有し、オレフィン系重合体、特に高立体規則性のアイソタクチックポリプロピレンを効率よく製造し得るオレフィン類重合用触媒及びそれを用いたオレフィン系重合体の製造方法を提供すること。

【解決手段】 (A) 一般式(I)

【化1】

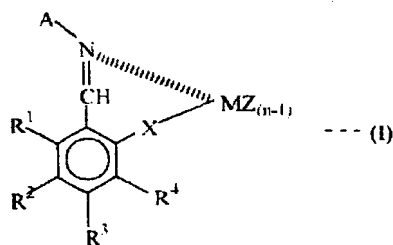


で表される遷移金属錯体、(B)有機又は無機化合物からなる錯体、及び(C)有機アルミニウム化合物を含むオレフィン類重合用触媒、並びに該触媒の存在下、オレフィン類を重合させるオレフィン系重合体の製造方法である。

## 【特許請求の範囲】

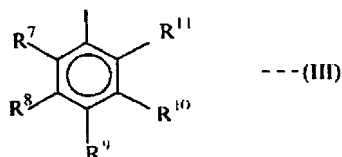
【請求項1】 (A) 一般式 (I)

【化1】



(式中、Mは周期律表第3～10族の遷移金属原子、Xは酸素原子、イオウ原子、セレン原子又はN-R<sup>5</sup>、AはR<sup>6</sup>又は

【化2】



で表される基を示し、R<sup>1</sup>～R<sup>11</sup>は、それぞれ独立して水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、酸素含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、イオウ含有基、ハロゲン含有基、ケイ素含有基又はスズ含有基を示し、これらのうちの隣接する2個がたがいに連結して環を形成していてもよく、Zは水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、酸素含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、アルミニウム含有基、リン含有基、ハロゲン含有基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基又はスズ含有基を示し、nはMの価数であり、nが3以上の場合、複数のZはたがいに同一でも異なってもよい。)で表される遷移金属錯体、

(B)有機又は無機化合物からなる担体、及び(C)有機アルミニウム化合物を含むことを特徴とするオレフィン類重合用触媒。

【請求項2】 (B)有機又は無機化合物からなる担体が、マグネシウム化合物である請求項1記載のオレフィン類重合用触媒。

【請求項3】 マグネシウム化合物が、塩化マグネシウムである請求項1記載のオレフィン類重合用触媒。

【請求項4】 請求項1記載のオレフィン類重合用触媒の存在下、オレフィン類を重合させることを特徴とするオレフィン系重合体の製造方法。

【請求項5】 オレフィン類がプロピレンである請求項4記載のオレフィン系重合体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、オレフィン類重合用触媒及びそれを用いたオレフィン系重合体の製造方法に関する。さらに詳しくは、本発明は、高活性を有する担持型キレート系触媒であって、オレフィン系重合体、特に高立体規則性のアイソタクチックポリプロピレンを

効率よく製造し得るオレフィン類重合用触媒、及びこのものを用いてオレフィン系重合体を製造する方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来、高活性可溶系オレフィン類重合用触媒としては、遷移金属化合物とアルミノキサンとの組合せからなるものが知られている(特開昭58-19309号公報、特開昭60-217209号公報)。また、可溶系オレフィン重合触媒の活性種としてはカチオン種が有効であることが報告されている〔(J. Am. Chem. Soc. の第81巻、第81ページ(1959年)、同誌第82巻、第1953ページ(1960年)、同誌第107巻、第7219ページ(1986年))〕。また、この活性種を単離し、オレフィン重合に適用した例としては、〔(J. Am. Chem. Soc. の第108巻、第7410ページ(1986年))〕、特表平1-502636号公報、特開平3-139504号公報、ヨーロッパ公開特許第46851号などを挙げることができ、さらにこの活性種に有機アルミニウム化合物を併用した例として、特開平3-207704号公報、国際特許公開92-1723号などを挙げることができる。

【0003】近年、高活性可溶系オレフィン重合用触媒として、キレート型触媒が報告されている(特開平11-199592号公報、特開平11-199593号公報、特開平11-240907号公報、「83th C ATSJ Meeting Abstracts」第41巻、第2号、第85ページ(1999年)、「Macromol. Rapid Commun」第19巻、第597ページ(1998年))。しかしながら、これらのキレート型触媒は、プロピレンの重合に適用した場合、活性が全くないか、あるいは活性があったとしても、得られるポリプロピレンは、アタクチックポリプロピレンとアイソタクチックポリプロピレンとの混合物となり、したがって、アイソタクチックポリプロピレンを得るには、該混合物にヘキサンやジエチルエーテルなどの溶媒を用いて精製処理を施す必要がある。また、メタロセン触媒を用いスラリー重合や気相重合装置で工業的にポリプロピレンを製造するためには、該触媒をシリカゲルのような担体に担持しなければならない。しかしながら、高立体規則性のポリプロピレンを得ようとして、高立体規則性ポリプロピレンを与える錯体をシリカゲルなどの担体に担持してプロピレンを重合させると、所望の高立体規則性のポリプロピレンが得られにくいという問題が生じる(特開平6-100579号公報)。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、このような状況下で、高活性を有する担持型キレート系触媒であって、オレフィン系重合体、特に高立体規則性のアイソタクチックポリプロピレンを効率よく製造し得るオレフィ

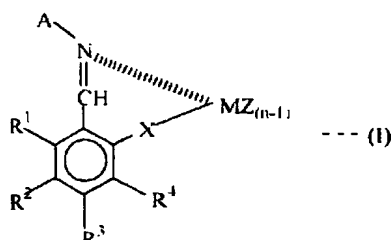
ン類重合用触媒、及びこのものを用いてオレフィン系重合体を製造する方法を提供することを目的とするものである。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者は、前記目的を達成するために鋭意研究を重ねた結果、特定のキレート型配位子を有する周期律表第3～10族の遷移金属錯体と、有機又は無機化合物からなる担体と、有機アルミニウム化合物を含む触媒が、オレフィン類重合用触媒として、その目的に適合し得ることを見出した。本発明は、かかる知見に基づいて完成したものである。すなわち、本発明は、(A)一般式(I)

【0006】

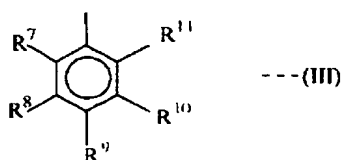
【化3】



【0007】(式中、Mは周期律表第3～10族の遷移金属原子、Xは酸素原子、イオウ原子、セレン原子又はN-R<sup>5</sup>、AはR<sup>6</sup>又は

【0008】

【化4】



【0009】で表される基を示し、R<sup>1</sup>～R<sup>11</sup>は、それぞれ独立して水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、酸素含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、イオウ含有基、ハロゲン含有基、ケイ素含有基又はスズ含有基を示し、これらのうちの隣接する2個がたがいに連結して環を形成していてもよく、Zは水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、酸素含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、アルミニウム含有基、リン含有基、ハロゲン含有基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基又はスズ含有基を示し、nはMの価数であり、nが3以上の場合は、複数のZはたがいに同一でも異なってもよい。)で表される遷移金属錯体、(B)有機又は無機化合物からなる担体、及び(C)有機アルミニウム化合物を含むことを特徴とするオレフィン類重合用触媒を提供するものである。本発明はまた、上記オレフィン類重合用触媒の存在下、オレフィン類を重合させることを特徴とするオレフィン系重合体の製造方法をも提供するものである。

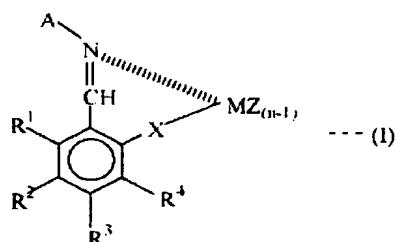
【0010】

【発明の実施の形態】本発明のオレフィン類重合用触媒

は、(A)遷移金属錯体(主触媒)と、(B)担体と、(C)有機アルミニウム化合物(助触媒)を含むものである。上記主触媒である(A)成分の遷移金属錯体としては、一般式(I)

【0011】

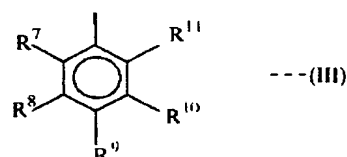
【化5】



【0012】で表される構造を有するキレート型の周期律表第3～10族の遷移金属錯体が用いられる。一般式(I)において、Mは周期律表第3～10族の遷移金属原子を示す。この遷移金属原子の例としては、チタニウム、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、クロム、マンガン、ニッケル、コバルト、パラジウムなどを挙げることができ、これらの中で、触媒活性の点から、周期律表第4族の遷移金属原子が好ましい。Xは酸素原子、イオウ原子、セレン原子又はN-R<sup>5</sup>、AはR<sup>6</sup>又は

【0013】

【化6】



【0014】で表される基を示す。R<sup>1</sup>～R<sup>11</sup>は、それぞれ独立して水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、酸素含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、イオウ含有基、ハロゲン含有基、ケイ素含有基又はスズ含有基を示し、これらのうちの隣接する2個がたがいに連結して環を形成していてもよい。また、Zは水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、酸素含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、アルミニウム含有基、リン含有基、ハロゲン含有基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基又はスズ含有基を示す。nはMの価数であり、nが3以上の場合は、複数のZはたがいに同一でも異なってもよい。一般式(I)におけるハロゲン原子としては、塩素原子、フッ素原子、臭素原子、ヨウ素原子が挙げられる。またR<sup>1</sup>～R<sup>11</sup>のうちの炭化水素基、酸素含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、イオウ含有基、ハロゲン含有基、ケイ素含有基及びスズ含有基としては、それぞれ炭素数1～20の炭化水素基、炭素数1～20の酸素含有炭化水素基、炭素数1～20の窒素含有炭化水素基、炭素数1～20のホウ素含有炭化水素基、炭素数1～20のイオウ含有炭化水素基、炭素数1～20のハロゲン含有炭化水素基、炭素数1～20のケイ素含有炭化水素基及び炭素

数1～20の炭素含有炭化水素基が好ましい。

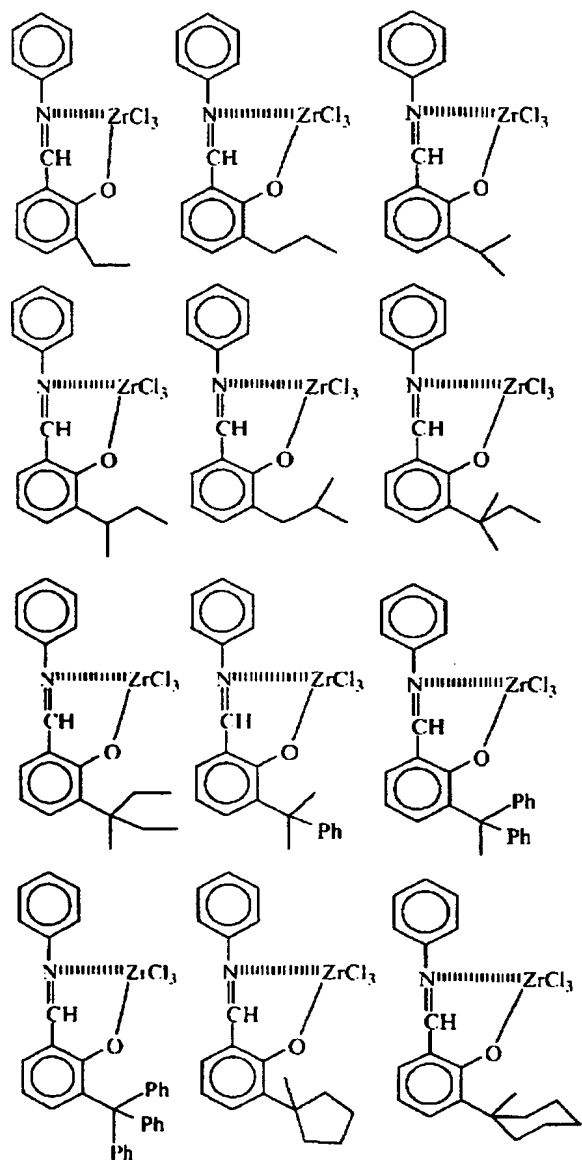
【0015】ここで、炭素数1～20の炭化水素基としては、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、オクチル基などのアルキル基；フェニル基、プロピニル基、シクロヘキセニル基などのアルケニル基；ベンジル基、フェニルエチル基、フェニルプロピル基などのアリールアルキル基；フェニル基、トリル基、ジメチルフェニル基、トリメチルフェニル基、エチルフェニル基、プロピルフェニル基、ビフェニル基、ナフチル基、メチルナフチル基、アントラセニル基、フェナントニル基などのアリール基が挙げられる。なかでもメチル基、エチル基、プロピル基などのアルキル基やフェニル基などのアリール基が好ましい。炭素数1～20の酸素含有炭化水素基の例としては、メトキシ基、エトキシ基、プロピルオキシ基、ブトキシ基、ヘキシルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基、オクチルオキシ基などのアルキルオキシ基；ビニルオキシ基、プロペニルオキシ基、シクロヘキセニルオキシ基などのアルケニルオキシ基；ベンジルオキシ基、フェニルエチルオキシ基、フェニルプロピルオキシ基などのアリールアルキルオキシ基；フェノキシ基、トリルオキシ基、ジメチルフェニルオキシ基、トリメチルフェニルオキシ基、エチルフェニルオキシ基、プロピルフェニルオキシ基、ビフェニルオキシ基、ナフチルオキシ基、メチルナフチルオキシ基、アントラセニルオキシ基、フェナントニルオキシ基などのアリールオキシ基などが挙げられる。炭素数1～20の窒素含有炭化水素基の例としては、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジプロピルアミノ基、ジブチルアミノ基、ジシクロヘキシルアミノ基、メチルエチルアミノ基等のアルキルアミノ基；ジビニルアミノ基、ジプロペニルアミノ基、ジシクロヘキセニルアミノ基などのアルケニルアミノ基；ジベンジルアミノ基、フェニルエチルアミノ基、フェニルプロピルアミノ基などのアリールアルキルアミノ基；ジフェニルアミノ基、ジナフチルアミノ基などのアリールアミノ基などが挙げられる。炭素数1～20のイオウ含有炭化水素基の例としては、メチルスルフィド基、エチルスルフィド基、プロピルスルフィド基、ブチルスルフィド基、ヘキシルスルフィド基、シクロヘキシルスルフィド基、オクチルスルフィド基などのアルキルスルフィド基；ビニルスルフィド基、プロペニルスルフィド基、シクロヘキセニルスルフィド基などのアルケニルスルフィド基；ベンジルスルフィド基、フェニルエチルスルフィド基、フェニルプロピルスルフィド基などのアリールアルキルスルフィド基；フェニルスルフィド基、トリルスルフィド基、ジメチルフェニルスルフィド基、トリメチルフェニルスルフィド基、エチルフェニルスルフィド基、プロピルフェニルスルフィド基、ビフェニルスルフィド基、ナフチルスルフィド基、メチルナフチルスルフィド基、アントラセニルスルフィド基、フェナントニル

スルフィド基などのアリールスルフィド基などが挙げられる。炭素数1～20のハロゲン含有炭化水素基の例としては、前記炭化水素基にハロゲン原子が置換したハロゲン化炭化水素基が挙げられる。なかでもトリフルオロメチル基、トリクロロメチル基などのハロゲン化アルキル基が好ましい。炭素数1～20のケイ素含有炭化水素基としては、メチルシリル基、フェニルシリル基などのモノ炭化水素置換シリル基；ジメチルシリル基、ジフェニルシリル基などのジ炭化水素置換シリル基；トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、トリプロピルシリル基、トリシクロヘキシルシリル基、トリフェニルシリル基、ジメチルフェニルシリル基、メチルジフェニルシリル基、トリトリルシリル基、トリナフチルシリル基などのトリ炭化水素置換シリル基；トリメチルシリルエーテル基などの炭化水素置換シリル基のシリルエーテル基；トリメチルシリルメチル基などのケイ素置換アルキル基；トリメチルシリルフェニル基などのケイ素置換アリール基などが挙げられる。なかでもトリメチルシリル基、フェネチルジメチルシリル基などが好ましい。

【0016】この $R^1 \sim R^{11}$ としては、特に水素原子、炭素数1～20の炭化水素基及び炭素数1～20のケイ素含有炭化水素基が好ましい。一方、Zのうちの炭化水素基、酸素含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、アルミニウム含有基、リン含有基、ハロゲン含有基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基及びスズ含有基としては、それぞれ炭素数1～20の炭化水素基、炭素数1～20の酸素含有炭化水素基、炭素数1～20の窒素含有炭化水素基、炭素数1～20のホウ素含有炭化水素基、炭素数1～20のアルミニウム含有炭化水素基、炭素数1～20のリン含有炭化水素基、炭素数1～20のハロゲン含有炭化水素基、炭素数1～20のケイ素含有炭化水素基、炭素数1～20のゲルマニウム含有炭化水素基及び炭素数1～20のスズ含有炭化水素基が好ましい。ここで、炭素数1～20の炭化水素基、炭素数1～20の酸素含有炭化水素基、炭素数1～20の窒素含有炭化水素基、炭素数1～20のホウ素含有炭化水素基及び炭素数1～20のケイ素含有炭化水素基は前述のとおりである。前記一般式(I)で表される遷移金属錯体の具体例としては、周期律表第4族の例を示せば、下記のジルコニウム化合物及び該化合物のZrをTiに置き換えたチタン化合物を挙げることができる。

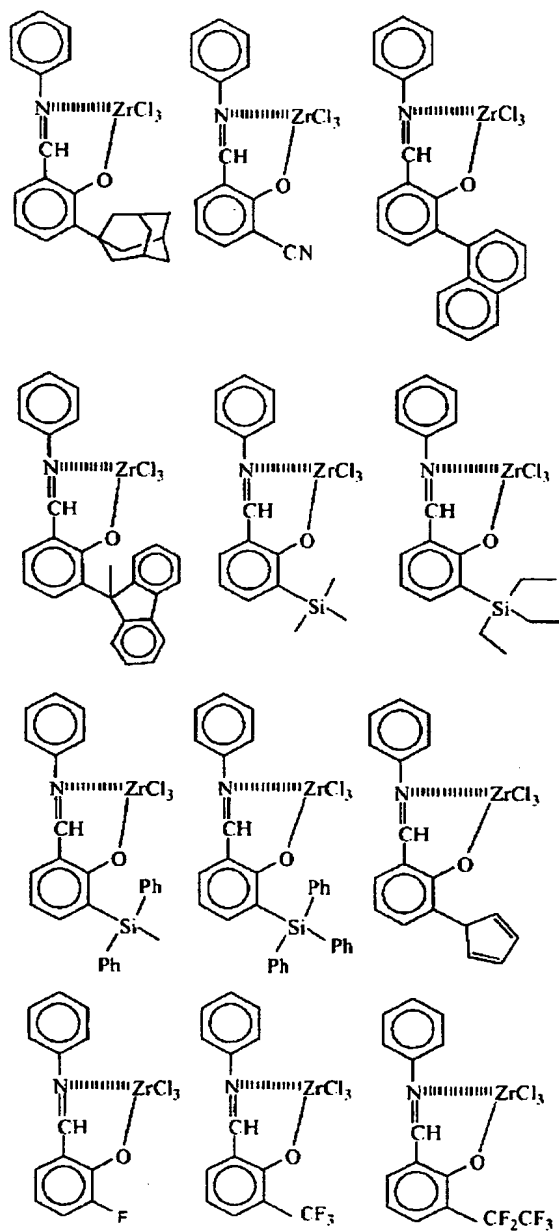
【0017】

【化7】



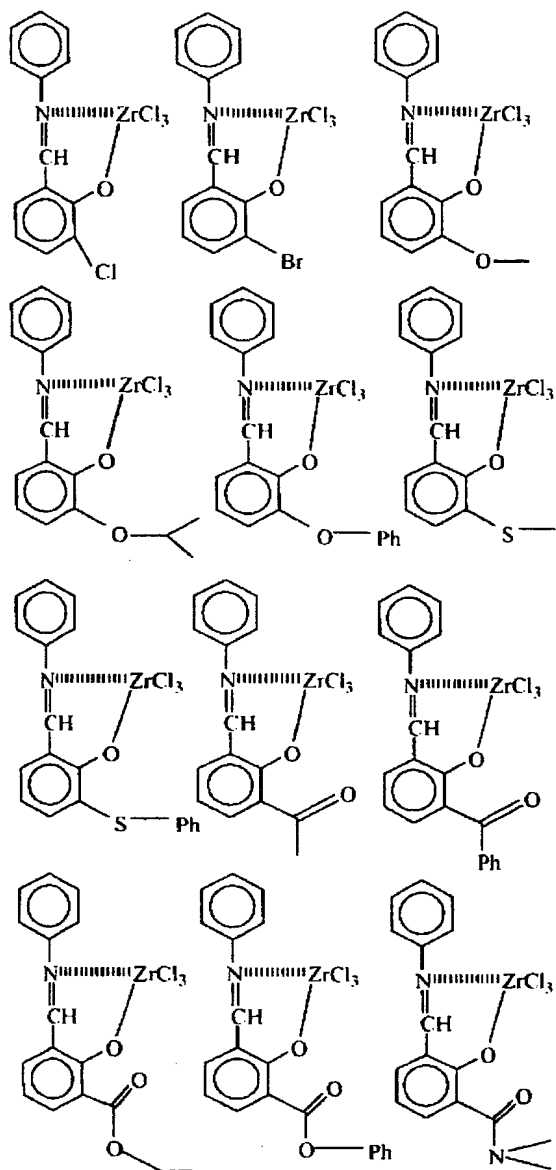
【0018】

【化8】

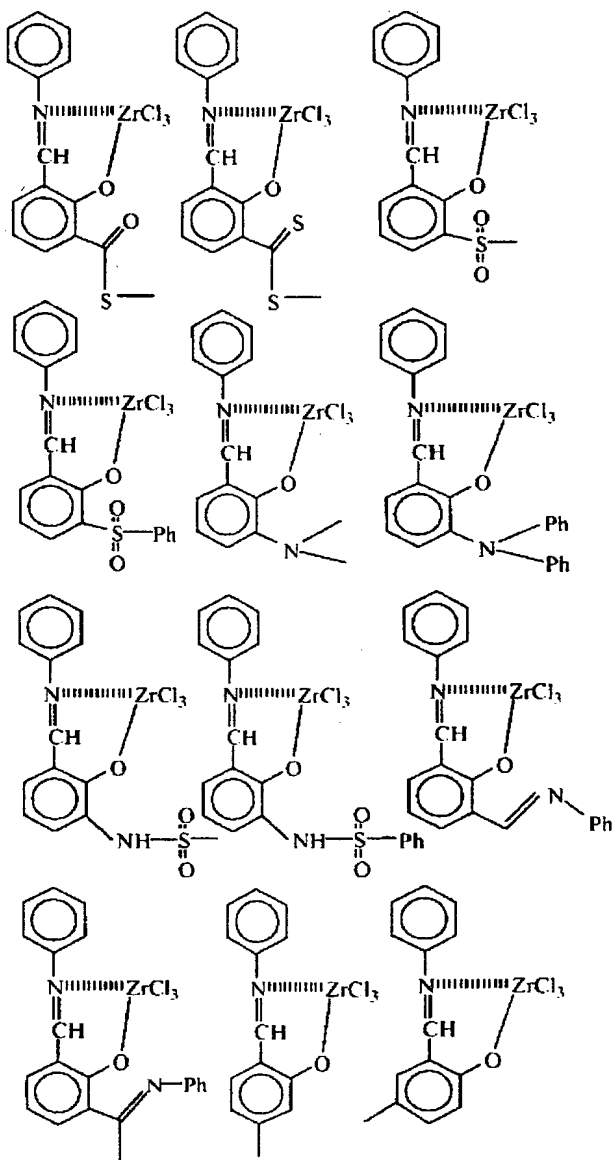


【0019】

【化9】



【0020】  
【化10】

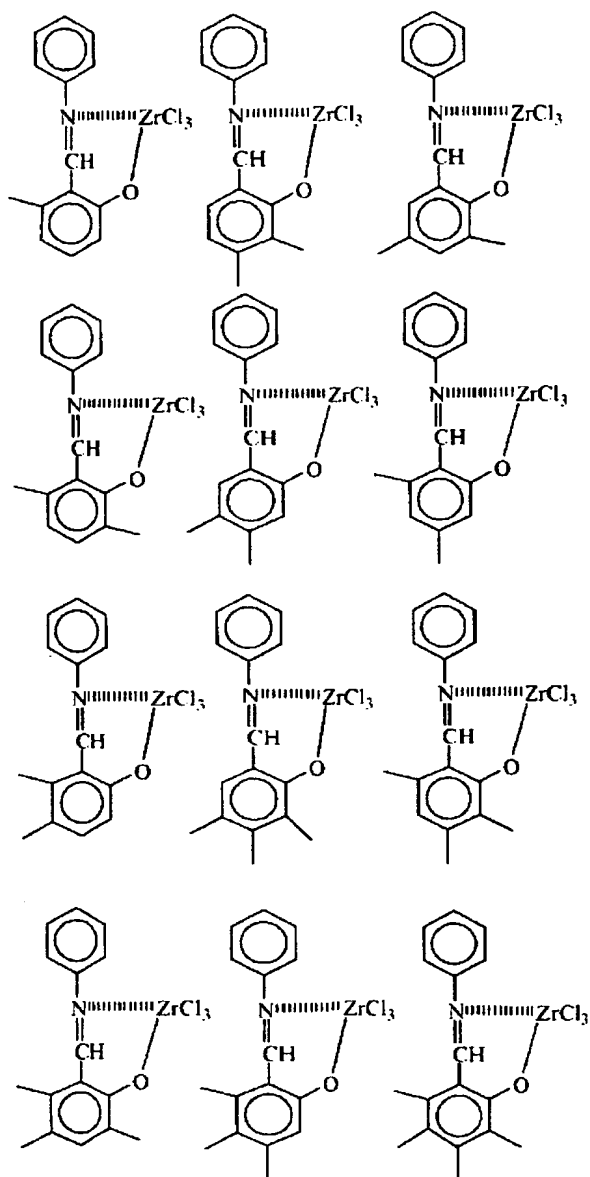


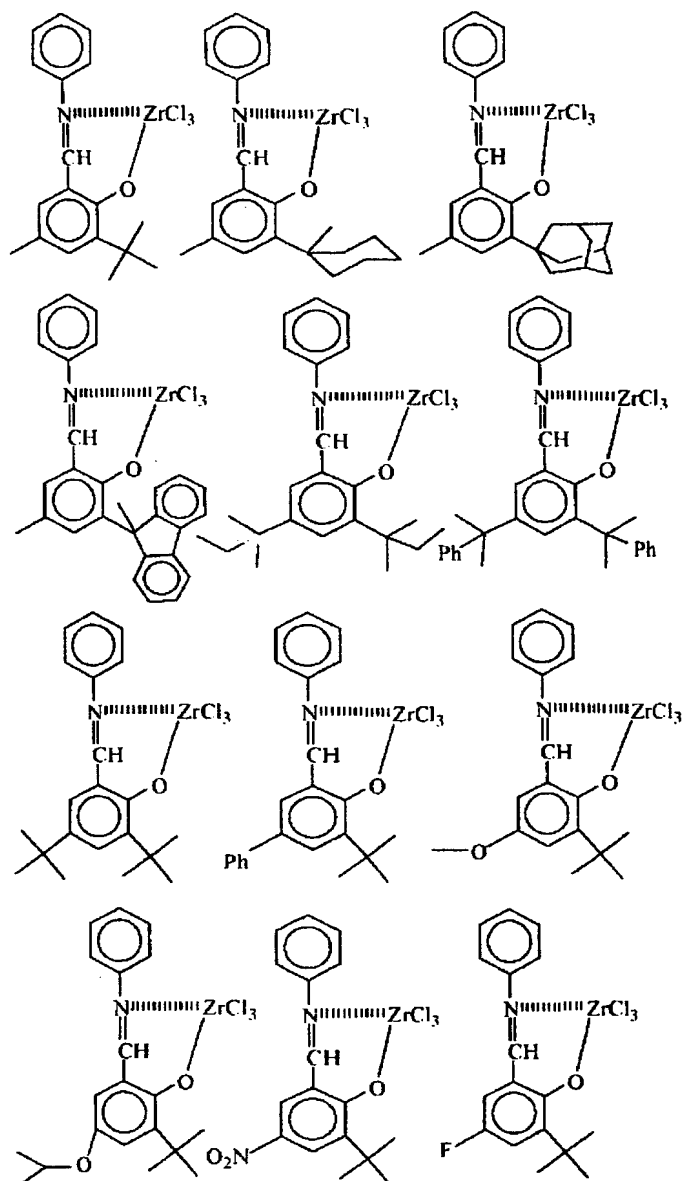
【0021】  
【化11】



【0022】

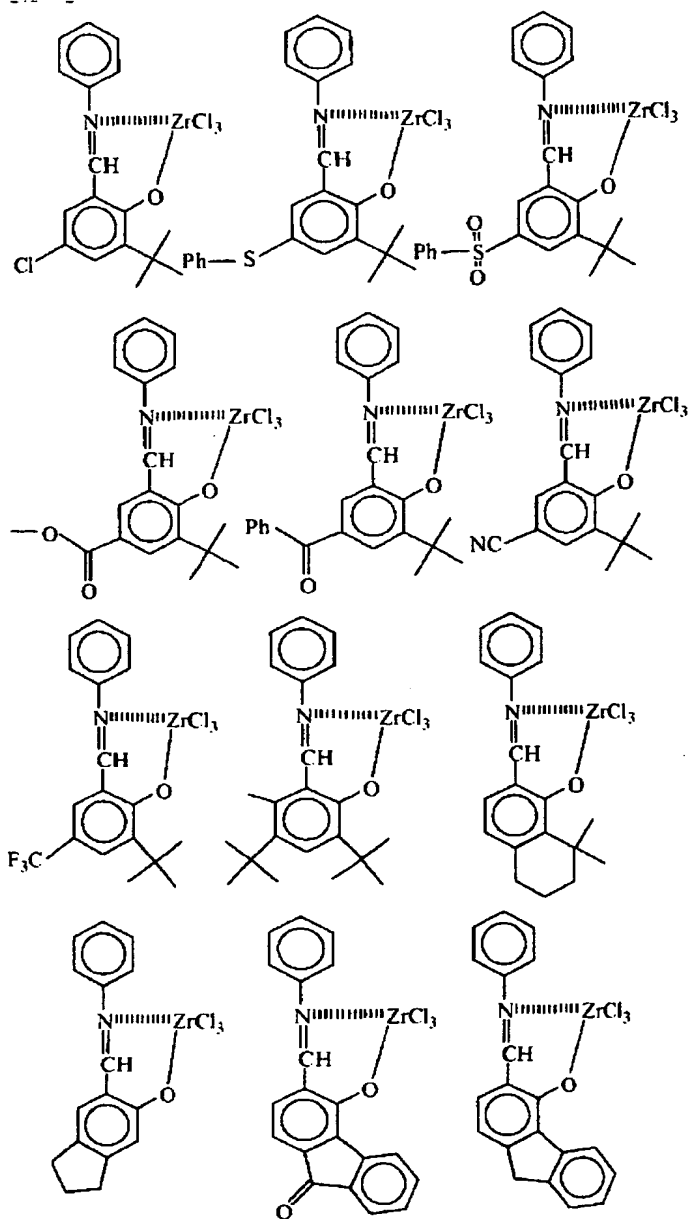
【化12】





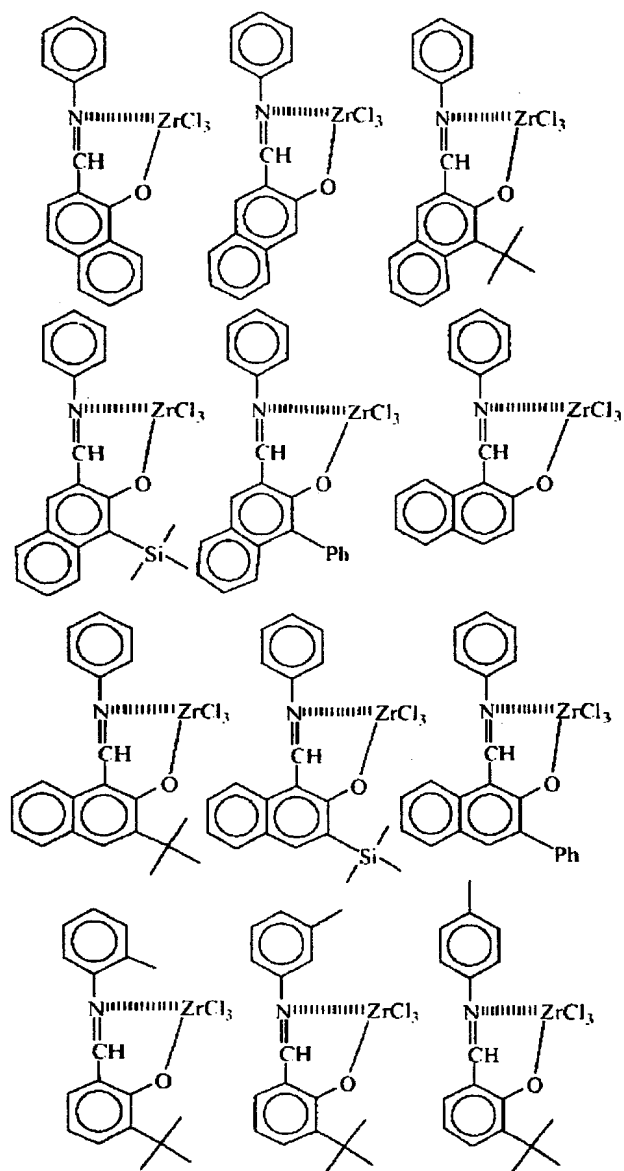
【0023】

【化13】



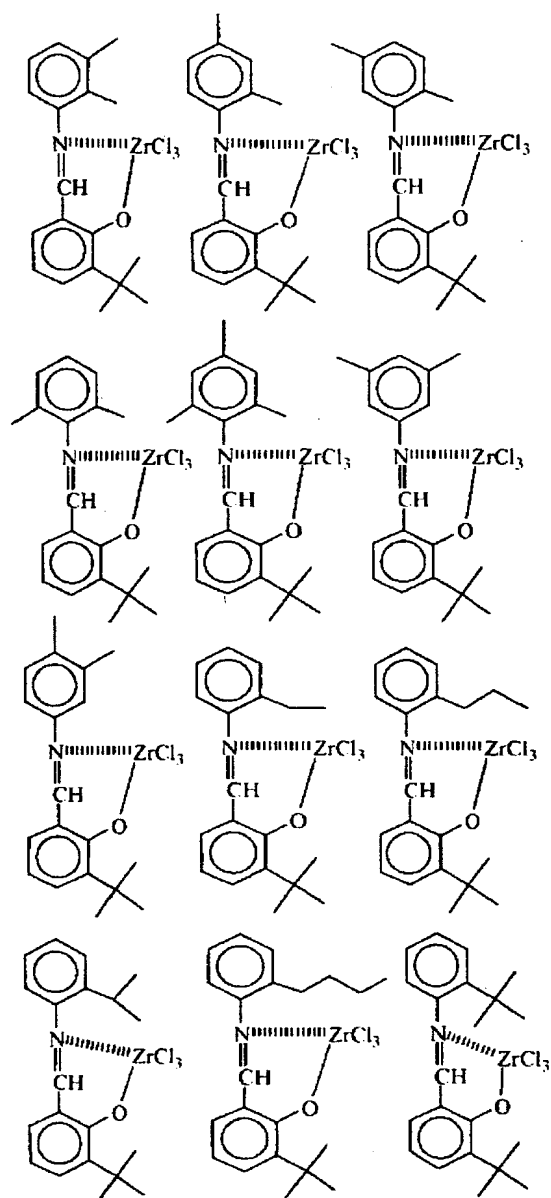
【0024】

【化14】



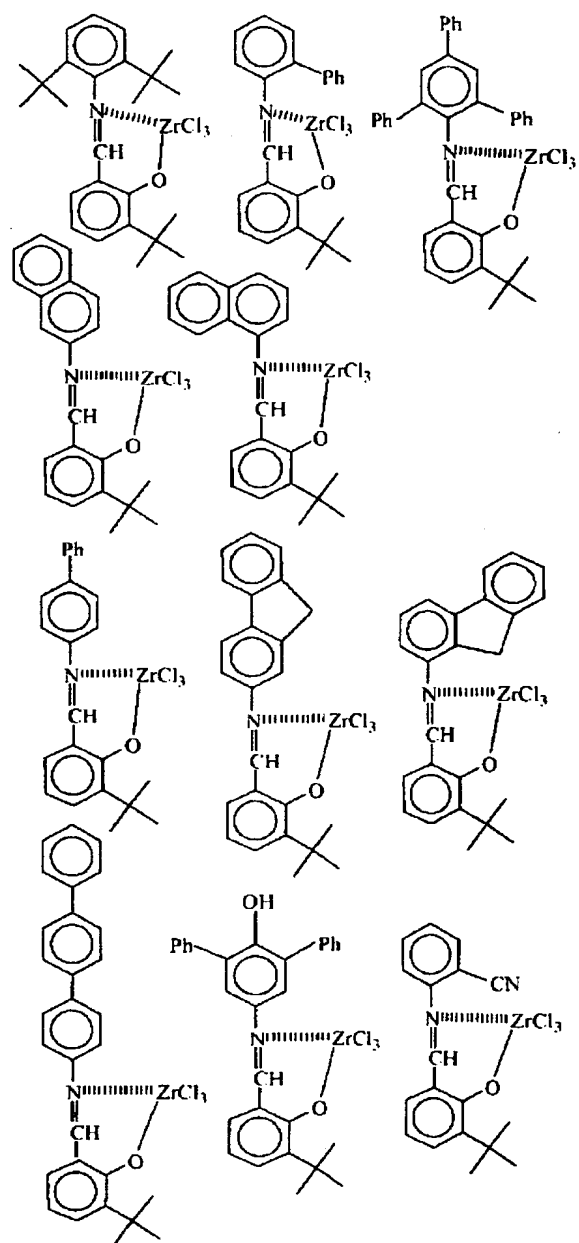
【0025】

【化15】

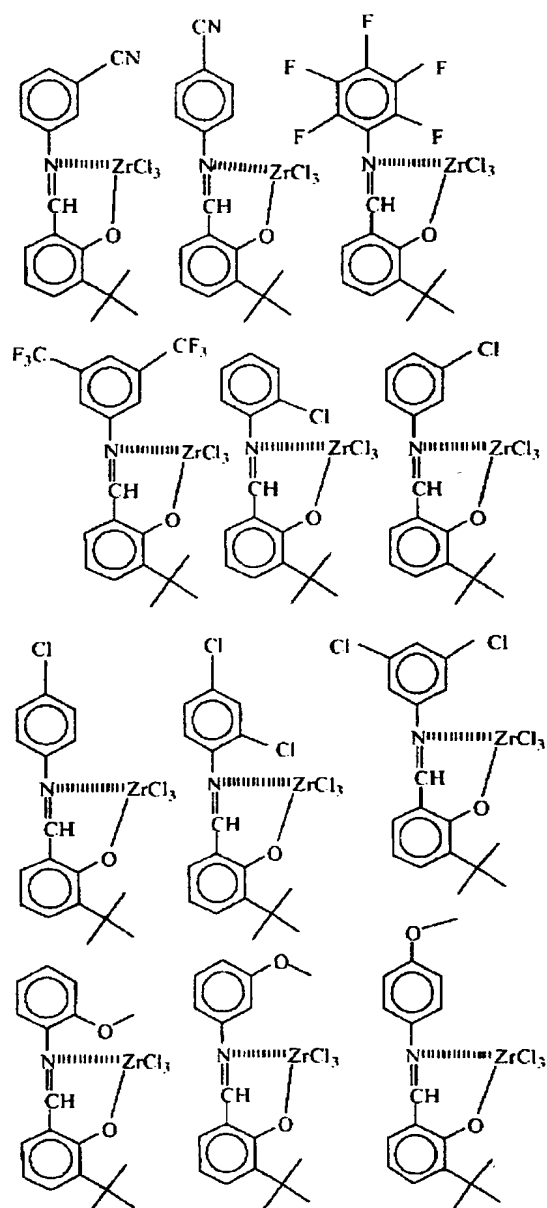


【0026】

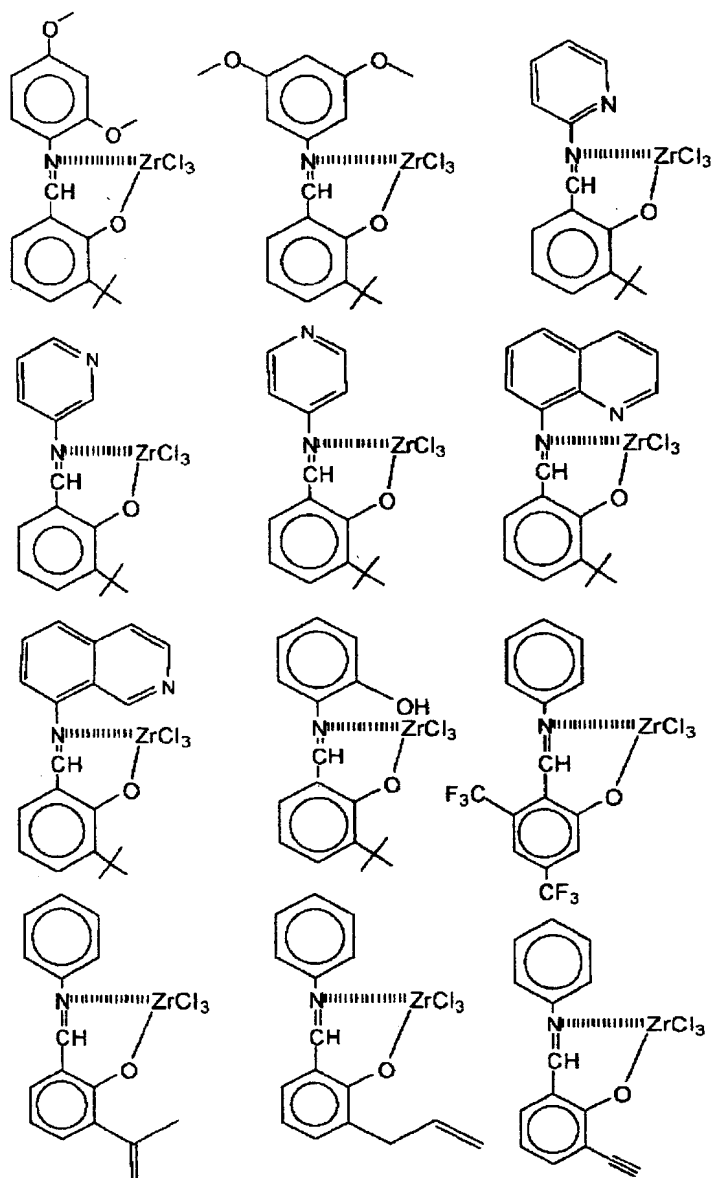
【化16】



【0027】  
【化17】

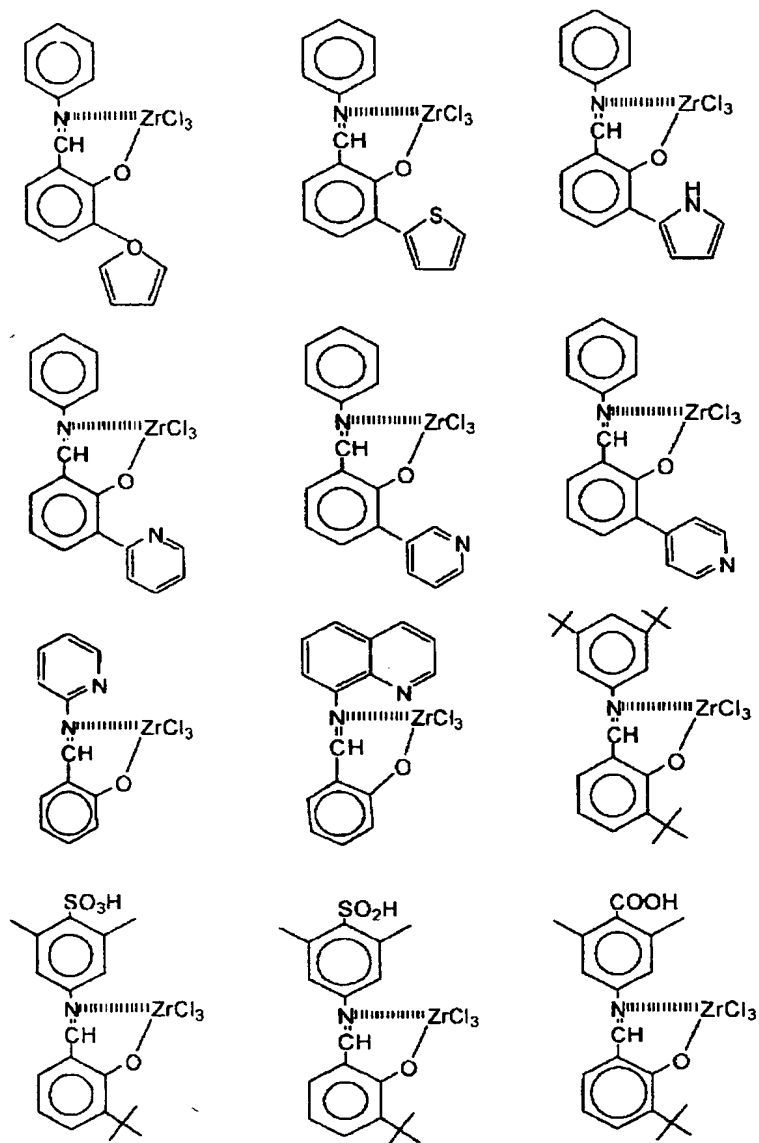


【0028】  
【化18】



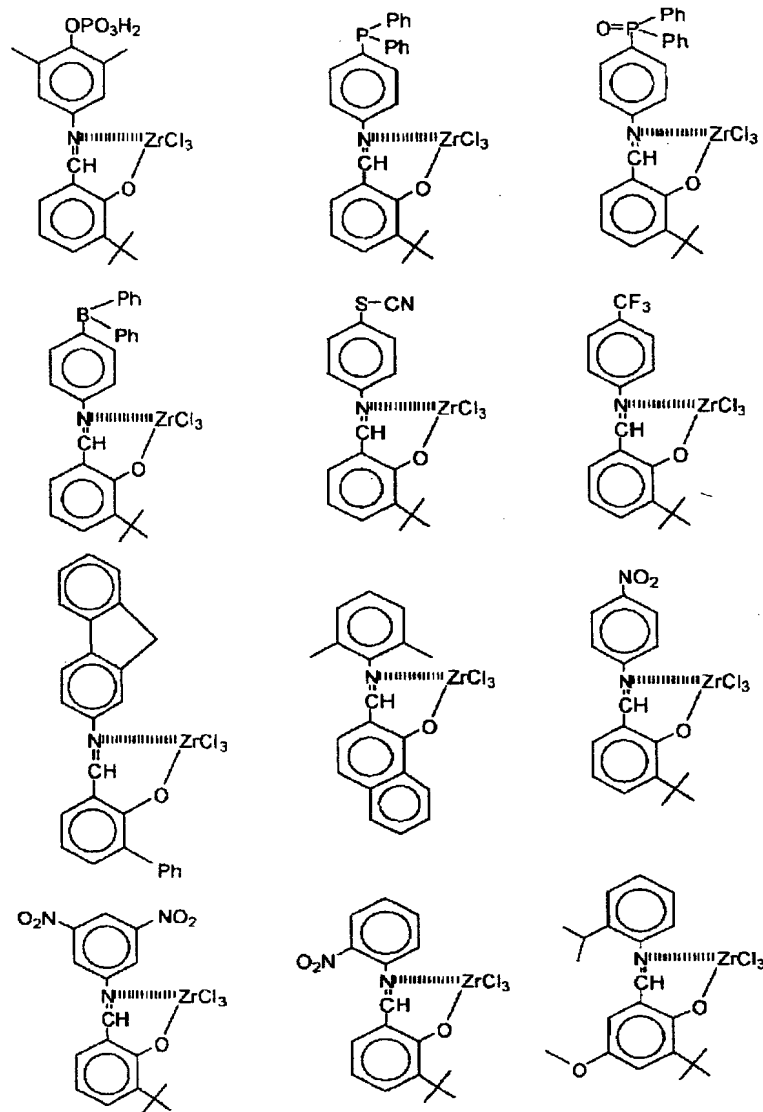
【0029】

【化19】



【0030】

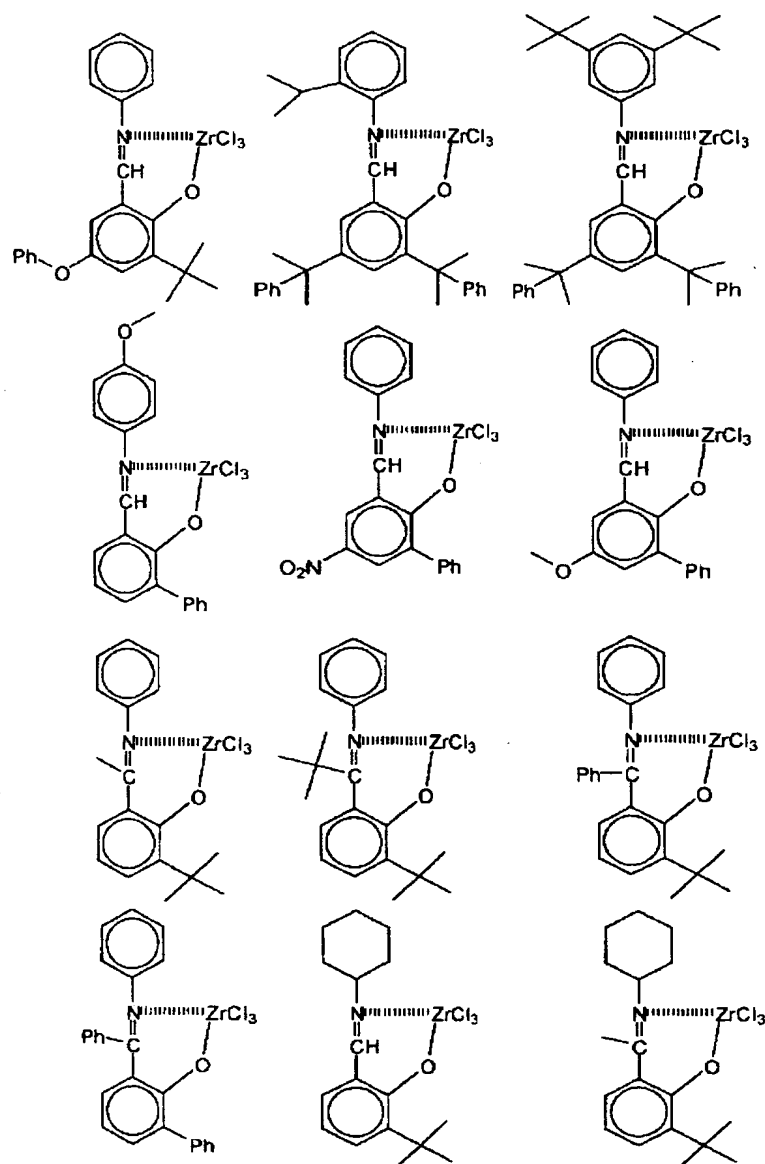
【化20】



【0031】

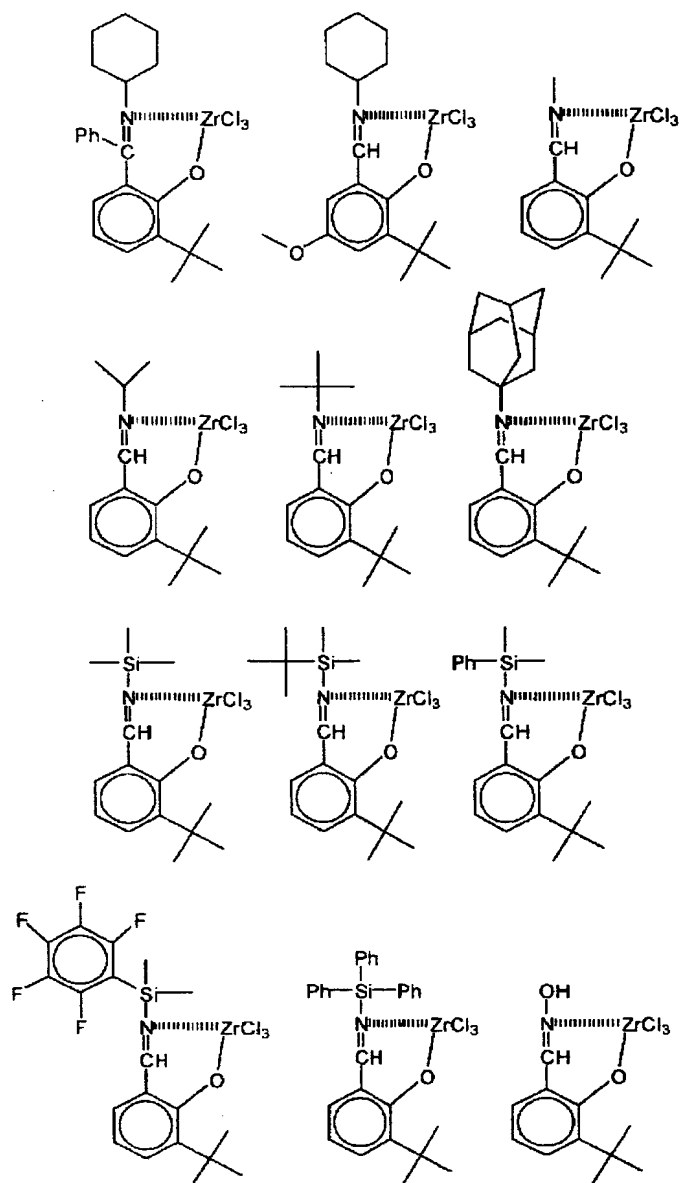
【化21】





【0032】

【化22】

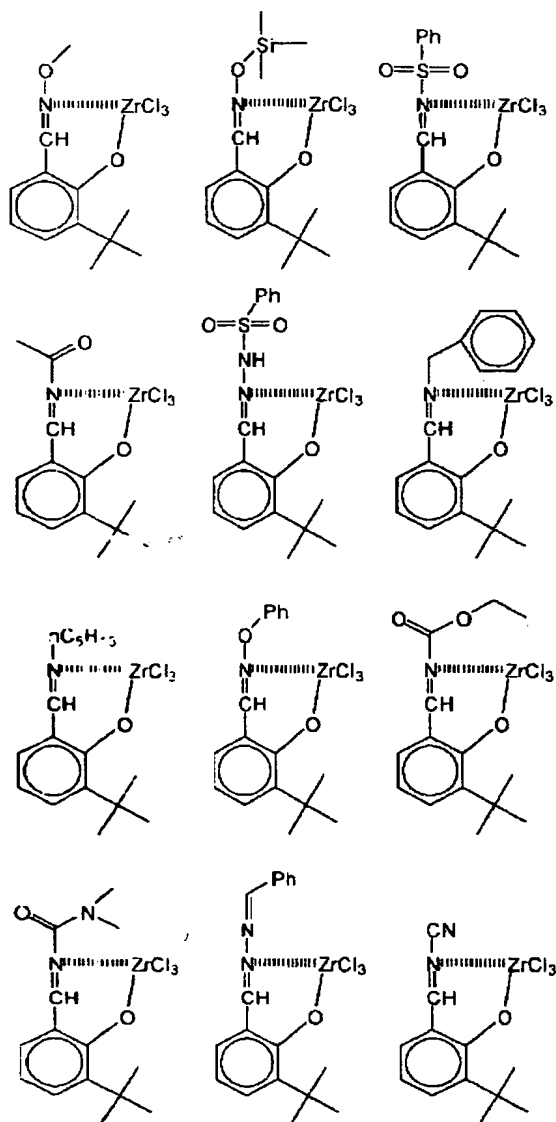


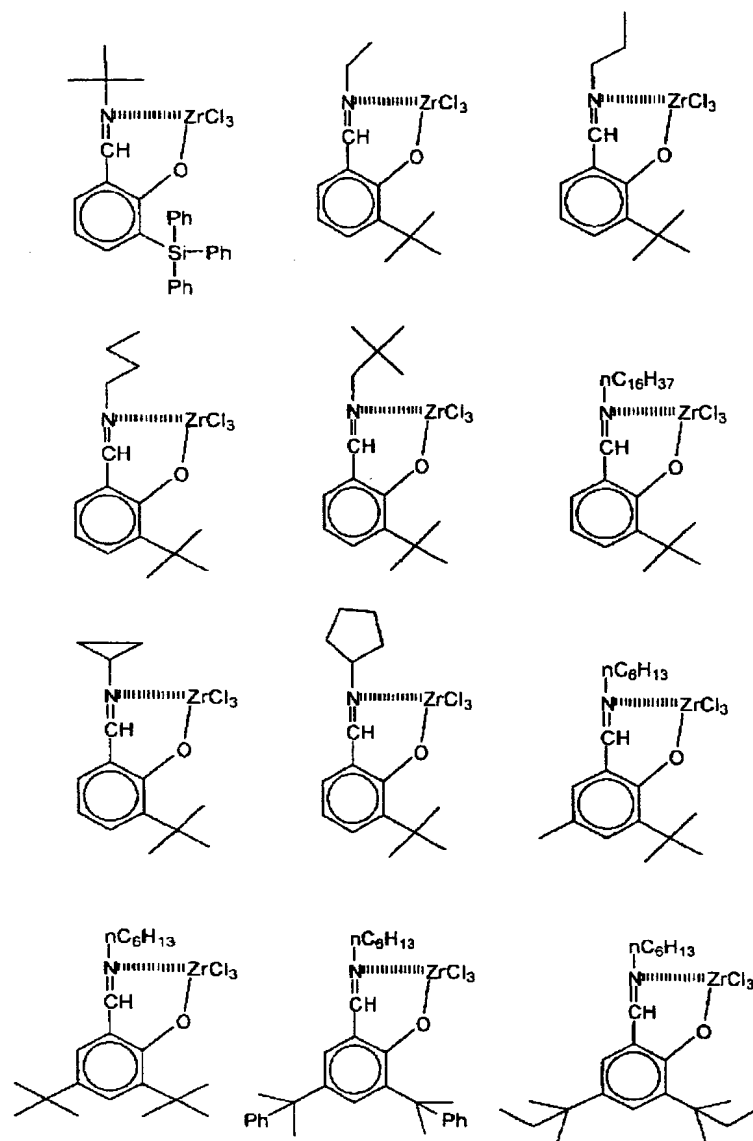
【0033】

【化23】

【0034】

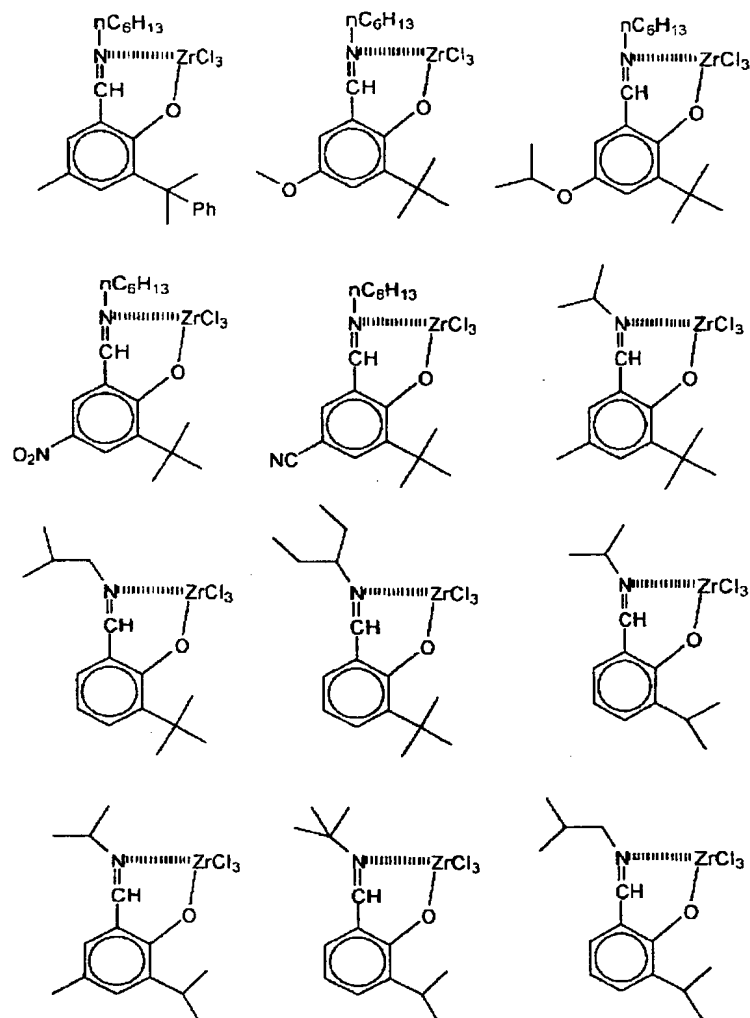
【化24】





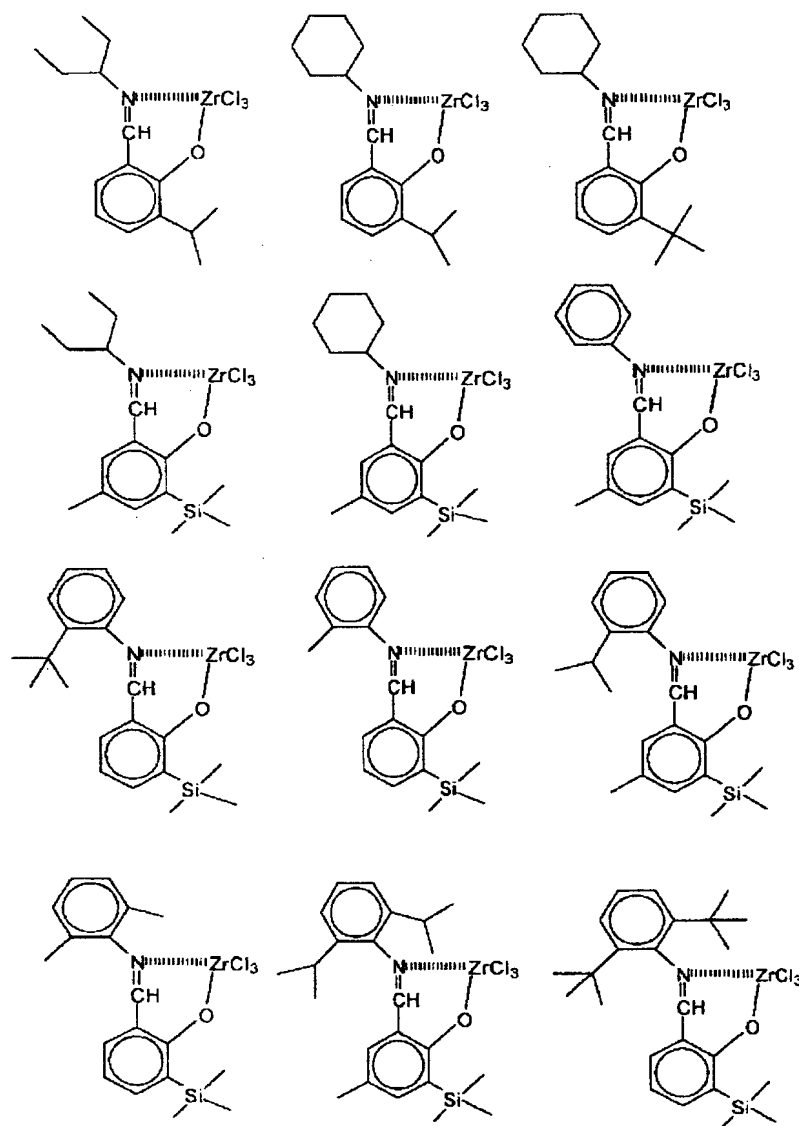
【0035】

【化25】



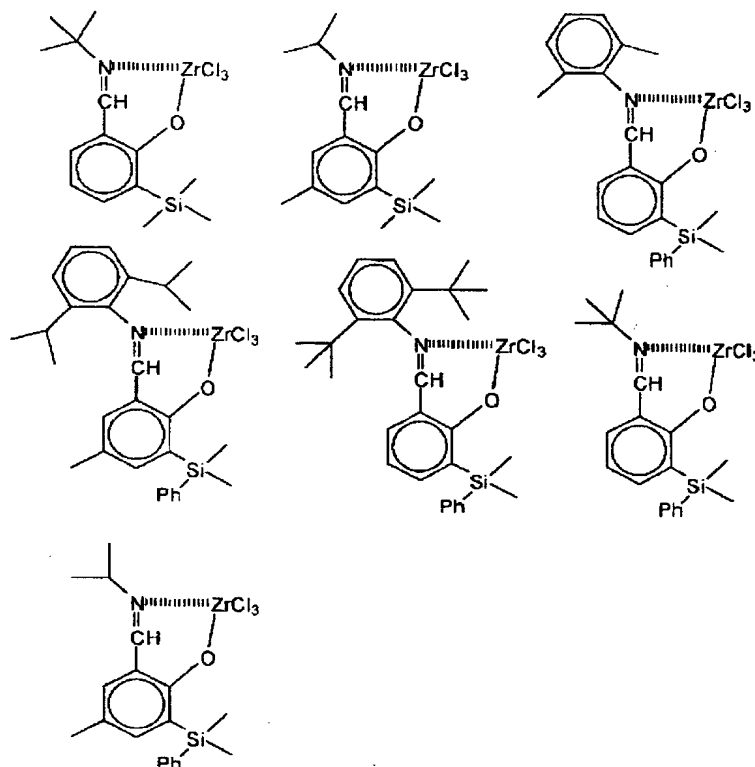
【0036】

【化26】



【0037】

【化27】



【0038】なお、化学式中のPhはフェニル基の意味である。本発明の重合用触媒においては、(A)成分として、前記遷移金属錯体を一種単独で用いてもよく、二種以上組み合わせて用いてもよい。本発明の重合用触媒においては、(B)成分として、有機化合物又は無機化合物からなる担体が用いられる。ここで、有機化合物担体としては、例えばポリエチレンやポリプロピレンなどの高分子重合体、さらには各種の有機マグネシウム化合物が挙げられ、無機化合物担体としては、例えば塩化マグネシウム等のハロゲン化マグネシウムをはじめ、シリカ、アルミナ、塩化マグネシウム-シリカゲル複合体、ゼオライトなどの無機酸化物を好ましく挙げることができる。これらのうちで特に、マグネシウム化合物が好ましい。

【0039】マグネシウム化合物としては、特に制限はないが、次の一般式  $MgR^{14}R^{15}$  で表されるマグネシウム化合物を好ましく用いることができる。この一般式において、 $R^{14}$  及び  $R^{15}$  は、炭化水素基、 $OR^{16}$  基 ( $R^{16}$  は炭化水素基) またはハロゲン原子を示す。ここで、 $R^{14}$  及び  $R^{15}$  の炭化水素基としては、炭素数1~12個のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基等を挙げることができ、 $OR^{16}$  基としては、 $R^{16}$  が炭素数1~12個のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基等を挙げることができ、ハロゲン原子としては、塩素、臭素、ヨウ素、フッ素等を挙げることができる。また、 $R^{14}$  及び  $R^{15}$  は、同一でも異なってもよい。

【0040】このようなマグネシウム化合物の具体例と

しては、ジメチルマグネシウム、ジエチルマグネシウム、ジイソプロピルマグネシウム、ジブチルマグネシウム、ジヘキシルマグネシウム、ジオクチルマグネシウム、エチルブチルマグネシウム、ジフェニルマグネシウム、ジシクロヘキシルマグネシウム等のアルキルマグネシウム、アリールマグネシウム、ジメトキシマグネシウム、ジエトキシマグネシウム、ジプロポキシマグネシウム、ジブトキシマグネシウム、ジヘキシロキシマグネシウム、ジオクトキシマグネシウム、ジフェノキシマグネシウム、ジシクロヘキシロキシマグネシウム等のアルコキシマグネシウム、アリロキシマグネシウム、エチルマグネシウムクロリド、ブチルマグネシウムクロリド、ヘキシルマグネシウムクロリド、イソプロピルマグネシウムクロリド、イソブチルマグネシウムクロリド、 $\eta$ -ブチルマグネシウムクロリド、フェニルマグネシウムブロミド、ベンジルマグネシウムクロリド、エチルマグネシウムブロミド、ブチルマグネシウムブロミド、フェニルマグネシウムクロリド、ブチルマグネシウムイオダイド等のアルキルマグネシウムハライド、アリールマグネシウムハライド、ブトキシマグネシウムクロリド、シクロヘキシロキシマグネシウムクロリド、フェノキシマグネシウムクロリド、エトキシマグネシウムブロミド、ブトキシマグネシウムブロミド、エトキシマグネシウムイオダイド等のアルコキシマグネシウムハライド、アリロキシマグネシウムハライド、塩化マグネシウム、臭化マグネシウム、ヨウ化マグネシウム等のハロゲン化マグネシウム等を挙げることができる。これらのマグネシウム化合物の中でも重合活性および立体規則性の面から、マグ

ネシウムハライド、アルコキシマグネシウム、アルキルマグネシウム、アルキルマグネシウムハライドが好適に使用できる。上記のマグネシウム化合物は、金属マグネシウム、またはマグネシウムを含有する化合物から調製することができる。その一例としては、金属マグネシウムにハロゲン化合物および一般式  $X^2 \cdot M(OR^{17})_{n-m}$  で表されるアルコキシ基含有化合物（式中、 $X^2$  は水素原子、ハロゲン原子または炭素数1～20個の炭化水素基を示し、Mはホウ素、炭素、アルミニウム、ケイ素またはリン原子を示し、また  $R^{17}$  は炭素数1～20個の炭化水素基を示す。nはMの原子価、 $n > m \geq 0$  を示す。）を接触させる方法が挙げられる。ここで、ハロゲン化合物としては、四塩化ケイ素、四臭化ケイ素、四塩化スズ、四臭化スズ、塩化水素等が挙げられる。これらの中では四塩化ケイ素が好ましい。上記の  $X^2$  及び  $R^{17}$  の炭化水素基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、ヘキシル基、オクチル基等のアルキル基、シクロヘキシル基、アリル基、プロペニル基、ブテニル基等のアルケニル基、フェニル基、トリル基、キシリル基等のアリール基、フェネチル基、3-フェニルプロピル基等のアラルキル基等が挙げられる。これらの中では特に炭素数1～10個のアルキル基が好ましい。また他の一例として、 $Mg(OR^{18})_2$  で表されるマグネシウムアルコキシ化合物（式中、 $R^{18}$  は、炭素数1～20個の炭化水素基を示す。）にハロゲン化合物を接触させる方法が挙げられる。上記のハロゲン化合物としては、四塩化ケイ素、四臭化ケイ素、四塩化スズ、四臭化スズ、塩化水素等が挙げられる。これらの中では重合活性および立体規則性の面から、四塩化ケイ素が好ましい。上記の  $R^{18}$  としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、ヘキシル基、オクチル基等のアルキル基、シクロヘキシル基、アリル基、プロペニル基、ブテニル基等のアルケニル基、フェニル基、トリル基、キシリル基等のアリール基、フェネチル基、3-フェニルプロピル基等のアラルキル基等が挙げられる。これらの中では特に炭素数1～10個のアルキル基が好ましい。なお、これらのマグネシウム化合物は単独でも良いし、2種以上組み合わせて用いてもよい。また、シリカ、アルミナ、ポリスチレン等の支持体に担持して用いてもよく、ハロゲン等の混合物として用いてもよい。

【0041】ところで、この担体の粒径は、通常1～300  $\mu m$  であり、好ましくは10～200  $\mu m$ 、より好ましくは20～100  $\mu m$  である。この粒径が1  $\mu m$  よりも小さいと重合体中の微粉が増大し、300  $\mu m$  を超えるものであると重合体中の粗大粒子が増大し、嵩密度の低下や製造工程でホッパーつまりの原因となる。この場合の担体の比表面積は、通常1～1000  $m^2/g$ 、好ましくは50～500  $m^2/g$  であり、細孔容積は、通常0.1～5  $m^3/g$ 、好ましくは0.3～3  $m^3/g$  である。

ある。

【0042】この(B)成分の担体は、一種を単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせて用いてもよい。本発明の重合用触媒においては、前記(A)成分の遷移金属錯体と(B)成分の担体との使用割合は、重量比で、好ましくは1:2000～10:1、より好ましくは1:1000～1:1の範囲で選定される。該(B)触媒成分を用いることにより、遷移金属当たりの重合活性を向上させることができるが、あまり多い場合、特に上記範囲を逸脱する場合は担体が無駄になるとともに、重合体中に多量に残存し、また少ない場合は十分な触媒活性が得られず、好ましくない場合がある。本発明の重合用触媒は、前記の(A)成分の遷移金属錯体と(B)成分の担体と、さらに(C)成分として有機アルミニウム化合物を含むものである。

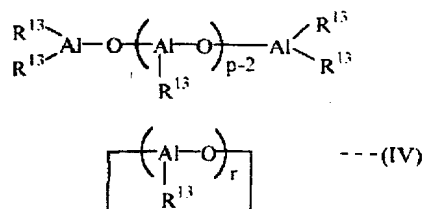
【0043】ここで、(C)成分の有機アルミニウム化合物としては、例えば一般式 (II)



(式中、 $R^{12}$  は炭素数1～10のアルキル基、Qは水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～20のアルコキシ基又は炭素数6～20のアリール基、vは1～3の数を示す。) で表される化合物、あるいは一般式 (III) 又は (IV)

【0044】

【化28】



【0045】(式中、 $R^{13}$  は、それぞれ炭素数1～20、好ましくは1～8のアルキル基を示し、各  $R^{13}$  は同じであっても異なってもよい。また、pは  $2 < p \leq 40$ 、rは  $1 < r \leq 50$  の整数である。) で表される有機アルミニウムオキシ化合物などを挙げることができる。上記一般式 (II) で表される化合物の例としては、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、ジメチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムクロリド、メチルアルミニウムジクロリド、エチルアルミニウムジクロリド、ジメチルアルミニウムフルオリド、ジイソブチルアルミニウムヒドリド、ジエチルアルミニウムヒドリド、エチルアルミニウムセスキクロリド等が挙げられる。

【0046】一方、上記一般式 (III) 又は (IV) で表される有機アルミニウムオキシ化合物としては、例えばメチルアルミノキサン、エチルアルミノキサン、イソブチルアルミノキサンなどのアルミノキサンが挙げられる。このアルミノキサンの製造法としては、アルキルアルミ



ニウムと水などの縮合剤とを接触させる方法が挙げられるが、その手段については特に限定はなく、公知の方法に準じて反応させればよい。例えば有機アルミニウム化合物を有機溶剤に溶解しておき、これを水と接触させる方法、重合時に当初有機アルミニウム化合物を加えておき、後に水を添加する方法、金属塩などに含有されている結晶水、無機物や有機物の吸着水を有機アルミニウム化合物と反応させる方法、チトラアルキルジアルミノキサンにトリアルキルアルミニウムを反応させ、さらに水を反応させる方法などがある。なお、アルミノキサンとしては、トルエン不溶性のものであってもよい。この

(C)成分の有機アルミニウム化合物としては、トリアルキルアルミニウムが好ましく、中でもトリメチルアルミニウム及びトリイソブチルアルミニウムが好ましい。

【0047】本発明の重合用触媒においては、この(C)成分の有機アルミニウム化合物は、一種を単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。また、前記(A)成分の遷移金属錯体と、この(C)成分の有機アルミニウム化合物との使用割合は、モル比で、好ましくは1:1~1:100000、より好ましくは1:5~1:10000、さらに好ましくは1:10ないし1:5000の範囲が望ましい。該(C)触媒成分を用いることにより、遷移金属当たりの重合活性を向上させることができるが、あまり多い場合、特に上記範囲を逸脱する場合は有機アルミニウム化合物が無駄になるとともに、重合体中に多量に残存し、また少ない場合は十分な触媒活性が得られず、好ましくない場合がある。

【0048】本発明のオレフィン類重合用触媒においては、必要に応じ、さらに(D)成分として電子供与性化合物を用いることができる。この(D)電子供与性化合物としては、Si-O-C結合を有する有機ケイ素化合物、窒素含有化合物、リン含有化合物、酸素含有化合物、アルコール類、フェノール類、ケトン類、アルデヒド類、カルボン酸類、有機若しくは無機酸のエステル類、モノエーテル、ジエーテル若しくはポリエーテル等のエーテル類等の含酸素電子供与体、アンモニア、アミン、ニトリル、イソシアネート等の含窒素電子供与体などを挙げることができる。また、エステルとしては、エステル部の有機基が直鎖、分岐又は環状の脂肪族炭化水素が好ましい。このうち、重合活性又は立体規則性の面から、Si-O-C結合を有する有機ケイ素化合物、エーテル類およびエステル類を用いることが好ましい。

【0049】ここで、Si-O-C結合を有する有機ケイ素化合物の具体例としては、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラブトキシシラン、テトライソブトキシシラン、トリメチルメトキシシラン、トリメチルエトキシシラン、トリエチルメトキシシラン、トリエチルエトキシシラン、エチルイソプロピルジメトキシシラン、プロピルイソプロピルジメトキシシラン、ジ

イソプロピルジメトキシシラン、ジイソブチルジメトキシシラン、イソプロピルイソブチルジメトキシシラン、ジ-tert-ブチルジメトキシシラン、tert-ブチルメチルジメトキシシラン、tert-ブチルエチルジメトキシシラン、tert-ブチルプロピルジメトキシシラン、tert-ブチルイソプロピルジメトキシシラン、tert-ブチル(tert-ブチル)ジメトキシシラン、tert-ブチルアミルジメトキシシラン、tert-ブチルヘキシルジメトキシシラン、tert-ブチルヘプタシルジメトキシシラン、tert-ブチルオクタシルジメトキシシラン、tert-ブチルノニルジメトキシシラン、tert-ブチルデシルジメトキシシラン、tert-ブチル(3,3,3-トリフルオロメチルプロピル)ジメトキシシラン、シクロヘキシルメチルジメトキシシラン、シクロヘキシルエチルジメトキシシラン、シクロヘキシルプロピルジメトキシシラン、シクロペンチル-tert-ブチルジメトキシシラン、シクロヘキシルtert-ブチルジメトキシシラン、ジシクロペンチルジメトキシシラン、ジシクロヘキシルジメトキシシラン、ビス(2-メチルシクロペンチル)ジメトキシシラン、ビス(2,3-ジメチルシクロペンチル)ジメトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、プロピルトリメトキシシラン、イソプロピルトリメトキシシラン、ブチルトリメトキシシラン、イソブチルトリメトキシシラン、tert-ブチルトリメトキシシラン、tert-ブチルトリメトキシシラン、アミルトリメトキシシラン、イソアミルトリメトキシシラン、シクロペンチルトリメトキシシラン、シクロヘキシルトリメトキシシラン、ノルボルナントリメトキシシラン、インデニルトリメトキシシラン、2-メチルシクロペンチルトリメトキシシラン、インデニルトリメトキシシラン、2-メチルシクロペンチルトリメトキシシラン、シクロペンチル(tert-ブトキシ)ジメトキシシラン、イソプロピル(tert-ブトキシ)ジメトキシシラン、tert-ブチル(イソブトキシ)ジメトキシシラン、tert-ブチル(tert-ブトキシ)ジメトキシシラン、テキシルトリメトキシシラン、テキシルイソプロポキシジメトキシシラン、テキシル(tert-ブトキシ)ジメトキシシラン、テキシルメチルジメトキシシラン、テキシルエチルジメトキシシラン、テキシルイソプロピルジメトキシシラン、テキシルシクロペンチルジメトキシシラン、テキシルミリスチルジメトキシシラン、テキシルシクロヘキシルジメトキシシラン等が挙げられる。

【0050】窒素含有化合物の具体例としては、2,6-ジイソプロピルピペリジン、2,6-ジイソプロピル-4-メチルピペリジン、N-メチル-2,2,6,6-テトラメチルピペリジンなどの2,6-置換ピペリジン類; 2,5-ジイソプロピルアゾリジン、N-メチル-2,2,5,6-テトラメチルアゾリジンなどの2,

5-置換アゾリジン類；N, N, N', N'-テトラメチルメチレンジアミン, N, N, N', N'-テトラエチルメチレンジアミンなどの置換メチレンジアミン類；1, 3-ジベンジルイミダゾリジン, 1, 3-ジベンジル-2-フェニルイミダゾリジンなどの置換イミダゾリジン類等が挙げられる。リン含有化合物の具体例としては、トリエチルホスファイト, トリ-n-プロピルホスファイト, トリイソプロピルホスファイト, トリ-n-ブチルホスファイト, トリイソブチルホスファイト, ジエチル-n-ブチルホスファイト, ジエチルフェニルホスファイトなどの亜リン酸エステル類等である。酸素含有化合物の具体例としては、2, 2, 6, 6-テトラメチルテトラヒドロフラン, 2, 2, 6, 6-テトラエチルテトラヒドロフランなどの2, 6-置換テトラヒドロフラン類；1, 1-ジメトキシ-2, 3, 4, 5-テトラクロロシクロペンタジエン, 9, 9-ジメトキフルオレン, ジフェニルジメトキシメタンなどのジメトキシメタン誘導体等が挙げられる。

【0051】エステル類としては、安息香酸, フタル酸, ナフタレン-1, 2-ジカルボン酸, ナフタレン-2, 3-ジカルボン酸, 5, 6, 7, 8-テトラヒドロナフタレン-1, 2-ジカルボン酸, 5, 6, 7, 8-テトラヒドロナフタレン-2, 3-ジカルボン酸, インダン-4, 5-ジカルボン酸, インダン-5, 6-ジカルボン酸等のジカルボン酸のメチル, エチル, n-プロピル, イソプロピル, n-ブチル, イソブチル, t-ブチル, n-ペンチル, 1-メチルブチル, 2-メチルブチル, 3-メチルブチル, 1, 1-ジメチルプロピル, 1-メチルペンチル, 2-メチルペンチル, 3-メチルペンチル, 4-メチルペンチル, 1-エチルブチル, 2-エチルブチル, n-ヘキシル, シクロヘキシル, n-ヘプチル, n-オクチル, n-ノニル, 2-メチルヘキシル, 3-メチルヘキシル, 4-メチルヘキシル, 2-エチルヘキシル, 3-エチルヘキシル, 4-エチルヘキシル, 2-メチルペンチル, 3-メチルペンチル, 2-エチルペンチル, 3-エチルペンチル等のモノアルキルエステルあるいは、ジアルキルエステルが挙げられる。これらの中では、安息香酸エステル類が好ましい。これらの(D)成分の電子供与性化合物は、一種を単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0052】本発明の重合用触媒は、前記(A)成分の遷移金属錯体、(B)成分の担体及び必要に応じて用いられる(C)成分の有機アルミニウム化合物や(D)成分の電子供与性化合物を接触させることにより調製することができる。この接触は、窒素等の不活性気体中、ペンタン, ヘキサン, ヘプタン, トルエン, キシレン等の炭化水素中で行ってもよい。各成分の添加または接触は、-30℃～200℃の範囲で行うのが好ましい。

【0053】本発明のオレフィン系重合体の製造方法においては、前述のようにして得られたオレフィン類重合

用触媒の存在下に、オレフィン類の単独重合、又はオレフィンと他のオレフィン類及び／又は他の単量体との共重合（つまり、異種のオレフィン類相互との共重合、オレフィン類と他の単量体との共重合、あるいは異種のオレフィン類相互と他の単量体との共重合）を好適に行うことができる。

【0054】該オレフィン類については特に制限はないが、炭素数2～20の $\alpha$ -オレフィンが好ましい。この $\alpha$ -オレフィンとしては、例えばエチレン, プロピレン, 1-ブテン, 1-ペンテン, 1-ヘキセン, 1-ヘプテン, 1-オクテン, 1-ノネン, 1-デセン, 4-フェニル-1-ブテン, 6-フェニル-1-ヘキセン, 3-メチル-1-ブテン, 4-メチル-1-ブテン, 3-メチル-1-ペンテン, 4-メチル-1-ヘキセン, 5-メチル-1-ヘキセン, 3, 3-ジメチル-1-ペンテン, 3, 4-ジメチル-1-ペンテン, 4, 4-ジメチル-1-ペンテン, ビニルシクロヘキサン等の $\alpha$ -オレフィン類、1, 3-ブタジエン, イソプレン, 1, 4-ペンタジエン, 1, 5-ヘキサジエン等のジエン類、ヘキサフルオロプロペン, テトラフルオロエチレン, 2-フルオロプロペン, フルオロエチレン, 1, 1-ジフルオロエチレン, 3-フルオロプロペン, トリフルオロエチレン, 3, 4-ジクロロ-1-ブテン等のハロゲン置換 $\alpha$ -オレフィン、クロペンテン, シクロヘキセン, ノルボルネン, 5-メチルノルボルネン, 5-エチルノルボルネン, 5-プロピルノルボルネン, 5, 6-ジメチルノルボルネン, 5-ベンジルノルボルネン等の環状オレフィン類、スチレン系としては、スチレン, p-メチルスチレン, p-エチルスチレン, p-プロピルスチレン, p-イソプロピルスチレン, p-ブチルスチレン, p-tert-ブチルスチレン, p-フェニルスチレン, o-メチルスチレン, o-エチルスチレン, o-プロピルスチレン, o-イソプロピルスチレン, m-メチルスチレン, m-エチルスチレン, m-イソプロピルスチレン, m-ブチルスチレン, メチルスチレン, 2, 4-ジメチルスチレン, 2, 5-ジメチルスチレン, 3, 5-ジメチルスチレン等のアルキルスチレン類、p-メトキシスチレン, o-メトキシスチレン, m-メトキシスチレン等のアルコキシスチレン類、p-クロロスチレン, m-クロロスチレン, o-クロロスチレン, p-プロモスチレン, m-プロモスチレン, o-プロモスチレン, p-フルオロスチレン, m-フルオロスチレン, o-フルオロスチレン, o-メチル-p-フルオロスチレン等のハロゲン化スチレン、更にはトリメチルシリルスチレン, ビニル安息香酸エステル, ジビニルベンゼン等が挙げられる。また、上述した他のオレフィン類についても、上記オレフィン類の中から適宜選定すれば良い。

【0055】本発明においては、上記オレフィン類は一種用いてもよいし、二種以上を組み合わせ用いてもよ

い。二種以上のオレフィンの共重合を行う場合、上記オレフィン類を任意に組み合わせることができる。また、本発明においては、上記オレフィン類と他の単量体とを共重合させてもよく、この際用いられる他の単量体としては、例えば1, 4, 5, 8-ジメタノ-1, 2, 3, 4, 4a, 5, 8, 8a-オクタヒドロナフタレン等の多環状オレフィン類、ノルボルナジエン、5-エチリデンノルボルネン、5-ビニルノルボルネン、ジシクロペンタジエンなどの環状ジオレフィン類、アクリル酸エチル、メタクリル酸メチルなどの不飽和エステル類などを挙げることができる。

【0056】本発明においては、このオレフィン類として、特にプロピレンが好適であり、プロピレンを重合させることにより、立体規則性の高いアイソタクチックポリプロピレンが効率よく得られる。また、オレフィン類を重合させる方法については特に制限はなく、スラリー重合法、溶液重合法、気相重合法、塊状重合法、懸濁重合法など、任意の重合法を採用することができる。重合溶媒を用いる場合には、その溶媒としては、ベンゼン、トルエン、キシレン、*n*-ヘキサン、*n*-ヘプタン、シクロヘキサン、塩化メチレン、クロロホルム、1, 2-ジクロロエタン、クロロベンゼン等の炭化水素類やハロゲン化炭化水素類などが挙げられる。これらは一種用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。また、重合に用いるモノマーもその種類によっては使用することができる。また、重合反応における触媒の使用量は、溶媒1リットル当たり、(A)成分が、通常0.5~200マイクロモル、好ましくは2~50マイクロモルの範囲になるように選ぶのが重合活性および反応器効率の面から有利である。

【0057】重合条件については、圧力は、通常、常圧~200MPaの範囲が選択される。また、反応温度は、通常-50℃~250℃の範囲である。重合体の分子量の調節方法としては、各触媒成分の種類、使用量、重合温度の選択および水素の導入などが挙げられる。さらに、本発明におけるオレフィンの重合時には、上記触媒を用いて予備重合を行うことができる。この予備重合は、固体触媒成分に少量のオレフィンを接触させて行うことができ、この場合の反応温度は、-20~100℃、好ましくは-10~70℃、特に好ましくは0~50℃である。また、この予備重合に際して用いる溶媒としては、不活性化炭化水素、脂肪族炭化水素、芳香族炭化水素、モノマーが用いられるが、特に脂肪族炭化水素が好ましい。この予備重合を無溶媒で行うこともできる。また、予備重合生成物は、その極限粘度 $[\eta]$ (135℃、デカリン中での測定)が0.2デシリットル/g、好ましくは0.5デシリットル/g以上となるように行うのがよく、触媒中の遷移金属成分1ミリモルあたりの予備重合生成物の量が、1~10000g、好ましくは10~1000gとなるように条件を調整することが望まし

い。

【0058】

【実施例】次に、本発明を実施例により、さらに詳しく説明するが、本発明は、これらの例によってなんら限定されるものではない。<sup>1</sup>H-NMRの測定には、日本電子(株)製J EOL-EX90を使用した。

実施例1

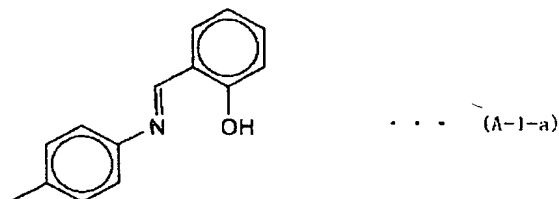
(1) 錯体(A-1)の製造

(イ) 配位子(A-1-a)の合成

100ミリリットルフラスコにメタノール30ミリリットル及びサリチルアルデヒド1.0g(8.2ミリモル)を仕込み、攪拌しながら、室温下でp-トルイジン0.88g(8.2ミリモル)を滴下した。2時間攪拌したのち、メタノールを留去し、残留物をカラム精製することにより、

【0059】

【化29】

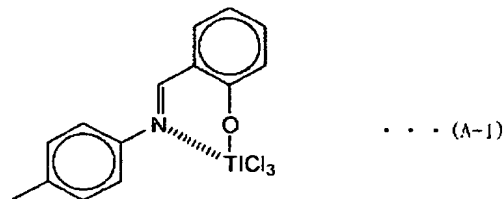


【0060】で表される構造を有する配位子(A-1-a)1.04gを得た。

(ロ) 錯体(A-1)の合成

【0061】

【化30】



【0062】窒素置換した200ミリリットルシュレンクに、上記(イ)で合成した配位子(A-1-a)1.04g及び脱水ヘキサン40ミリリットルを投入した。その溶液に*n*-ブチルリチウム1.50モル/リットル濃度のヘキサン溶液3.3ミリリットル(4.9ミリモル)を-78℃で滴下した。滴下終了後、室温で8時間攪拌した。そして、溶媒を減圧留去した後、脱水トルエン25ミリリットルを加えた。一方、四塩化チタニウム10ミリモルと脱水トルエン25ミリリットルを含む溶液を調製し、この溶液に先に調製した配位子のリチウム塩のトルエン溶液を-78℃でゆっくり滴下した。滴下終了後、室温で4時間攪拌した。反応終了後、カヌーでろ過し、ろ液を濃縮し脱水ヘキサンを加えた。生じた沈澱物をろ別、乾燥することにより、目的化合物を0.3g得た。このものについて、<sup>1</sup>H-NMRの測定を行った結果、<sup>1</sup>H-NMR( $\delta$ ppm/ $\text{CDCl}_3$ ): 8.52

(s, 1H), 7.90-7.10 (m, 8H), 2.22 (s, 3H)であった。

【0063】(2) 錯体の塩化マグネシウムへの担持  
100ミリリットルのシュレンクに、トルエン10ミリリットル及び上記(1)で得た錯体(A-1)76mg及び粉砕型塩化マグネシウム(東邦チタニウム社製、比表面積80m<sup>2</sup>/g)339mgを投入し、室温で20分間攪拌した。その後、溶媒を減圧留去し、ヘプタンを加え、10ミリモル/リットル濃度の担持型触媒ヘプタンスラリーを調製した。

### (3) プロピレンのスラリー重合

攪拌装置付き1リットルステレンレス製耐圧オートクレーブを80℃に加熱し、充分減圧乾燥した後、乾燥窒素で大気圧に戻し室温まで冷却した。乾燥窒素気流下、乾燥脱酸素ヘプタン400ミリリットル、トリイソブチルアルミニウム2.0モル/リットル濃度のヘプタン溶液0.2ミリリットル(0.4ミリモル)を投入し、350rpmでしばらく攪拌した。その後、上記(2)で調製した10ミリモル/リットル濃度の担持型触媒ヘプタンスラリー0.5ミリリットル(5.0マイクロモル)をオートクレーブに素早く投入した。

【0064】その後、水素を0.02MPa投入し、1200rpmで攪拌を開始した。次に、プロピレンを導入して全圧0.8MPaに5分間かけて昇圧し、同時に温度を70℃まで昇温したのち、60分間重合を実施した。反応終了後、メタノール20ミリリットルをオートクレーブに投入し、未反応のプロピレンを脱圧により除去した。そして、反応スラリーをメタノール2リットルに投入し、沈殿物をろ取、乾燥することにより、ポリプロピレンを得た。このポリプロピレンの融点は、示差走査熱量計(DSC)により測定したところ、158.5℃であった。

### 【0065】実施例2

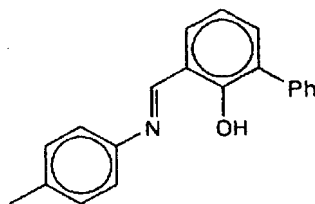
#### (1) 錯体(A-2)の製造

##### (イ) 配位子(A-2-a)の合成

100ミリリットルフラスコにメタノール30ミリリットル及び3-フェニル-2-ヒドロキシベンズアルデヒド0.8g(4.0ミリモル)を仕込み、攪拌しながら、室温下でp-トルイジン0.58g(5.4ミリモル)滴下した。2時間攪拌したのち、水50ミリリットルを投入し、ジエチルエーテル100ミリリットルで抽出した。次いで、分液ロートで有機相を分取し、これに無水硫酸マグネシウムを加え、ろ去したのち、ろ液の溶媒を留去して残留物を得た。この残留物をカラム精製することにより、

【0066】

【化31】



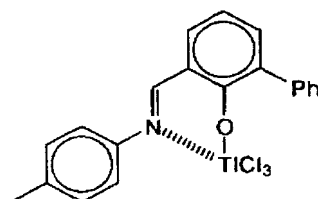
... (A-2-a)

【0067】で示される構造を有する配位子(A-2-a)0.74gを得た。

(ロ) 錯体(A-2)の合成

【0068】

【化32】



... (A-2)

【0069】実施例1-(1)-(ロ)において、配位子(A-1-a)の代わりに、上記(イ)で得た配位子(A-2-a)を用いた以外は、実施例1-(1)-(ロ)と同様にして、錯体(A-2)0.2gを得た。このものについて、<sup>1</sup>H-NMRの測定を行った結果、<sup>1</sup>H-NMR(δ ppm/CDC1<sub>3</sub>): 8.70 (s, 1H), 7.70-6.90 (m, 12H), 2.21 (s, 3H)であった。

#### (2) 錯体の塩化マグネシウムへの担持

実施例1-(2)において、錯体(A-1)の代わりに、上記(1)で得た錯体(A-2)70mgを用いた以外は、実施例1-(2)と同様にして、担持型触媒ヘプタンスラリーを調製した。

### 【0070】(3) プロピレンのスラリー重合

実施例1-(3)において、担持型触媒[錯体(A-1)]ヘプタンスラリーの代わりに、上記(2)で得た担持型触媒[錯体(A-2)]ヘプタンスラリーを用いた以外は、実施例1-(3)と同様にしてポリプロピレンを得た。このポリプロピレンの融点は156.8℃であった。

### 実施例3

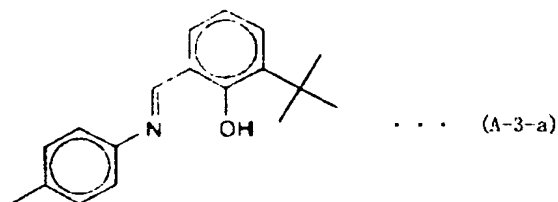
#### (1) 錯体(A-3)の製造

##### (イ) 配位子(A-3-a)の合成

100ミリリットルフラスコにメタノール30ミリリットル及び3-tert-ブチル-2-ヒドロキシベンズアルデヒド1.0g(5.6ミリモル)を仕込み、攪拌しながら、室温下でp-トルイジン0.61g(5.7ミリモル)滴下した。2時間攪拌したのち、水50ミリリットルを投入し、ジエチルエーテル100ミリリットルで抽出した。次いで、分液ロートで有機相を分取し、これに無水硫酸マグネシウムを加え、ろ去したのち、ろ液の溶媒を留去して残留物を得た。この残留物をカラム精製することにより、

【0071】

【化33】

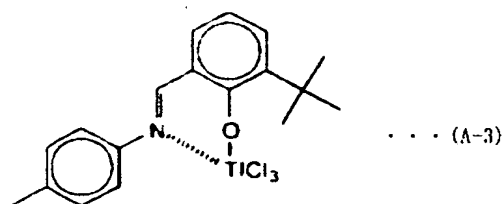


【0072】で表される構造を有する配位子(A-3-a) 0.71gを得た

(ロ) 錯体(A-3)の合成

【0073】

【化34】



【0074】実施例1-(1)-(ロ)において、配位子(A-1-a)の代わりに、上記(イ)で得た配位子(A-3-a)を用いた以外は、実施例1-(1)-(ロ)と同様にして、錯体(A-3) 0.3gを得た。このものについて、 $^1\text{H-NMR}$ の測定を行った結果、 $^1\text{H-NMR}$  ( $\delta$  ppm,  $\text{CDCl}_3$ ): 8.52 (s, 1H), 7.50-6.90 (m, 8H), 2.22 (s, 3H), 1.57 (s, 9H)であった。

【0075】(2) 錯体の塩化マグネシウムへの担持  
実施例1-(2)において、錯体(A-1)の代わりに、上記(1)で得た錯体(A-3) 30mgを用いた以外は、実施例1-(2)と同様にして、担持型触媒ヘプタンスラリーを調製した。

(3) プロピレンのスラリー重合

実施例1-(3)において、担持型触媒〔錯体(A-1)〕ヘプタンスラリーの代わりに、上記(2)で得た担持型触媒〔錯体(A-3)〕ヘプタンスラリーを用いた以外は、実施例1-(3)と同様にしてポリプロピレン

ンを得た。このポリプロピレンの融点は159.4℃であった。

【0076】比較例1

実施例1-(3)において、担持型触媒〔錯体(A-1)〕の代わりに、実施例3-(1)で得た担持されていない錯体(A-3) (塩化マグネシウムを用いていない)を用いた以外は、実施例1-(3)と同様にして実施したところ、ポリプロピレンは得られなかった。

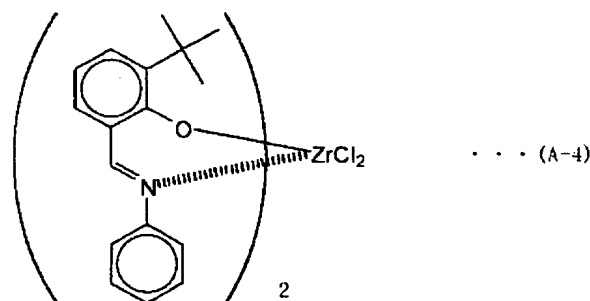
比較例2

(1) 錯体(A-4)の製造

特開平11-315109号公報に記載の錯体(A-4)

【0077】

【化35】



【0078】を該公報の合成実施例2に従って製造した。

(2) プロピレンのスラリー重合

実施例1-(3)において、担持型触媒〔錯体(A-1)〕ヘプタンスラリーの代わりに、上記(1)で得た担持されていない錯体(A-4) (塩化マグネシウムを用いていない)を用いた以外は、実施例1-(3)と同様にして実施したところ、ポリプロピレンは得られなかった。

【0079】

【発明の効果】本発明のオレフィン類重合用触媒は、高活性を有する担持型キレート系触媒であって、オレフィン系重合体、特に高立体規則性のアイソタクチックポリプロピレンを効率よく製造することができる。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4J028 AA01A AB00A AB01A AC01A  
AC08A AC09A AC26A AC27A  
AC37A AC38A AC42A AC45A  
AC47A AC48A BA00A BA01B  
BB00A BB01B BC05A BC06A  
BC07A BC15B BC16B BC17B  
BC18B BC19B BC25B CA08A  
CA14A CA15A CA16A CA20A  
CA27A CA28A CA30A CB09A  
CB35A CB36A EB02 EB04  
EB05 EB08 EB09 EB10 EB12  
EB13 EB14 EB15 EB17 EB18  
EB21 EB22 FA01 FA02 FA03  
FA04 FA06 FA07 GA04 GA19